

# 高氯酸锂的二甲基硅氧烷-环氧乙烷 共聚物溶液的电导和弛豫

薛荣坚

(中国科学院物理研究所)

本文系统地研究了高氯酸锂的二甲基硅氧烷-环氧乙烷共聚物溶液(简称为DMS:EO:LiClO<sub>4</sub>)的电导和弛豫随温度和盐浓度的变化规律。浓度为0.394 molL<sup>-1</sup>时室温电导率达到极大值,大于10<sup>-4</sup>S cm<sup>-1</sup>。

通过比较发现, DMS与PEO形成共聚物并含有易离解的盐将促进离子运动。本文也提到只通过加热使这种溶液固化成膜的方法及膜的电导。

聚合物电解质正以其可观的离子电导, 粘弹性和易成膜等优良特性引起科学界的重视。最初研究的是聚环氧乙烷(PEO)与碱金属盐的复合物<sup>[1]</sup>, 后来发展了一系列改性PEO复合物<sup>[2-4]</sup>。广泛认为较多的无定形态和较低的玻璃转变温度( $T_g$ )总是和较高的离子电导相联系, 而且离子迁移机制与液态类似。由于DMS(二甲基硅氧烷)的 $T_g$ 较低, Shinohara等首先合成了(DMS- $n$ EO)<sub>m</sub>液态聚合物并配制了含LiClO<sub>4</sub>的溶液<sup>[5]</sup>。他们发现 $n=4$ 时有大于10<sup>-4</sup>S cm<sup>-1</sup>的电导率, 然而该文未涉及电导率对温度依赖性的研究(仅室温测试)。通过交联反应, A. Bouridach<sup>[6]</sup>和K. J. Adamic<sup>[7]</sup>分别制备了DMS- $n$ EO与锂盐和钠盐的复合物膜, 其电导率都高于PEO与相应盐的复合物的室温电导率。另一方面Ward等<sup>[8]</sup>近来报导了聚(硅氧烷-齐聚EO)-LiClO<sub>4</sub>溶液的电导, 并在文中提到150℃加热这种薄层溶液可以获得膜而无须添加交联剂。聚合物电解质膜既是全固态高比能量电池的关键材料, 也是各类电化学传感器的核心材料。进一步系统地研究DMS:EO:LiClO<sub>4</sub>溶液不仅有助于理解聚合物中离子的运动机制而且有助于制备高性能的电解质膜, 具有科学和实用双重意义。

## 实 验

本实验使用的(DMS- $n$ EO)<sub>m</sub>购于Petrach公司, 标签仅有平均分子量为1120而无 $n$ 和 $m$ 的值。在测试了DMS:EO:LiClO<sub>4</sub>的电导之后发现文献[5]的室温电导结果与本文较接近, 因而估计 $n$ 的值也应在4附近。无水LiClO<sub>4</sub>购于Foot公司, 保存在干燥手套箱中。使用前分别把它们置于50℃的干燥箱里, 抽空条件下烘12小时(每隔四小时用电子天平迅速称量样

品,直到样品无重量变化为止,这样来确定烘样时间),然后依据浓度要求称取一定量的 $\text{LiClO}_4$ 放入适量的DMS:EO溶剂中,在 $60^\circ\text{C}$ 搅拌数小时就得到了DMS:EO: $\text{LiClO}_4$ 溶液。采用了文献[9]描述过的带有铂黑电极的玻璃电导池,每次使用前用标准KCl溶液标定它的电导池常数。把盛有溶液的电导池放入一个与加热炉配合的玻璃管内,再用一个带玻璃三通的橡皮塞盖上,通过抽气使塞子盖紧,玻璃管内保持低真空。电导测量是由HP9836计算机控制的Genrad 1689精密RLC电桥自动完成的,扫频范围从12Hz到100kHz。温度控制室温以上由HP计算机执行,室温以下冷却,待样品缓慢升温时定温采样,温度波动小于 $0.3^\circ\text{C}$ 。

把DMS:EO: $\text{LiClO}_4$ 溶液倒在聚四氟乙烯片上,使片上的液厚保持约1mm,在 $150-200^\circ\text{C}$ 间加热24—48小时,液层就变成了固态膜。膜电导的测量同上,只是把电导池换成镀金电极的夹具。测试前膜和夹具同在 $100^\circ\text{C}$ 抽气条件下烘8小时,然后确定膜厚。

某些样品的 $T_g$ 是由Perkin-Elmer公司的DSC-2C/TADS系统确定的。

## 结果和讨论

图1—3都是由衰数阻抗谱确定的直流电导值与浓度和温度的关系。图1考察相同温度下盐浓度对电导率的影响。为了比较,把作者近期研究过的聚环氧乙烷-聚环氧丙烷嵌段共聚

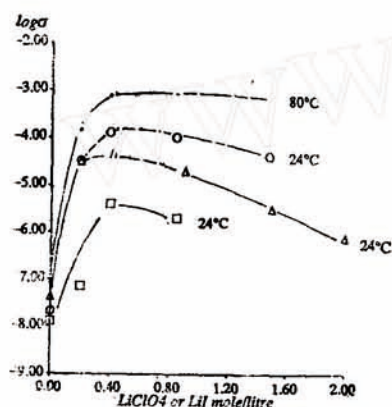


图1 电导与溶液浓度的关系  
Fig.1 Conductivity vs. concentration for DMS.EO: $\text{LiClO}_4$  and PPG:LiI  
○ DMS.EO: $\text{LiClO}_4$  at  $24^\circ\text{C}$   
- DMS.EO: $\text{LiClO}_4$  at  $80^\circ\text{C}$   
□ DMS.EO: $\text{LiClO}_4$  film from corresponding solution at  $24^\circ\text{C}$   
△ PEO.PPG:LiI at  $24^\circ\text{C}$

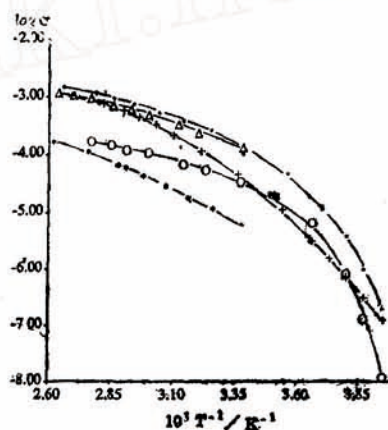


图2 不同浓度的DMS.EO: $\text{LiClO}_4$ 溶液的电导与绝对温度的倒数  
Fig.2 Conductivity of DMS.EO: $\text{LiClO}_4$  with different concentration vs. temp.  
○  $c = 0.203$  mole/litre  
•  $c = 0.845$  mole/litre  
+  $c = 1.477$  mole/litre  
△  $c = 0.394$  mole/litre  
\* rubber film from solution of  $c = 0.394$  mole/litre

物与LiI的溶液(简称为PEO:PPG:LiI)<sup>[10]</sup>也引入图中。两种溶液的电导极大值都出现在低浓度一侧,分别为 $0.39$ 和 $0.43\text{mol L}^{-1}$ ( $24^\circ\text{C}$ ),而水溶液中离子的电导极大值则出现在较高浓度一侧,例如LiCl的水溶液为 $5\text{mol L}^{-1}$ <sup>[10]</sup>。这是由于聚合物溶液的粘度远大于水溶液,限制离子运动的因素在聚合物中较早地表现出来。根据电导率 $\sigma$ ,离子迁移率 $\mu$ 和浓度 $N$ 之间的

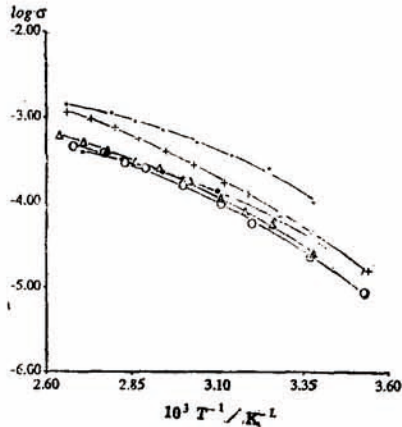


图3 不同组成的聚合物盐溶液的导电与绝对温度的倒数

Fig.3 Comparison of conductivity of polymer solution with different solvents and salts

- (PPG)<sub>4</sub>, LiI
- DMS.EO:LiClO<sub>4</sub>, c=0.845 mole/litre
- + (PEO.PPG)<sub>4</sub>, LiI
- △ (PPG)<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>
- \* DMS.EO:LiBE<sub>4</sub> (10Wt/% LiBF<sub>4</sub>)

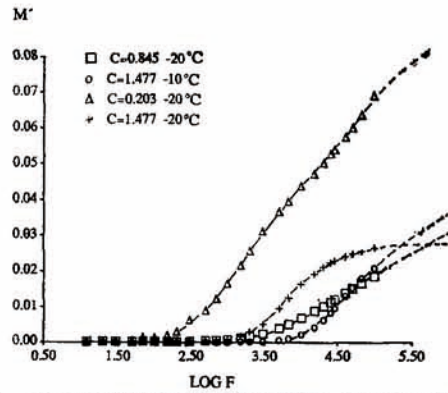


图4 对几种浓度的DMS.EO:LiClO<sub>4</sub>溶液的电导模实部的频率扫描(浓度旁标明的温度指该浓度样品的测试温度)

Fig.4 Frequency scan on DMS.EO:LiClO<sub>4</sub>

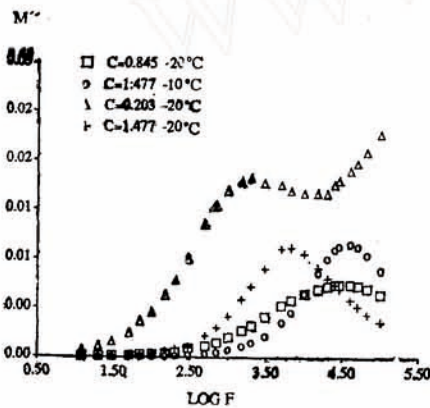


图5 对几种浓度的DMS.EO:LiClO<sub>4</sub>溶液的电导模虚部的频率扫描(浓度旁标明的温度指该浓度样品的测试温度)

Fig.5 Frequency scan on DMS.EO:LiClO<sub>4</sub>

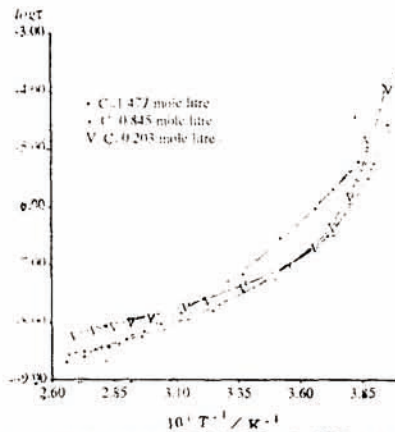


图6 三个典型浓度的DMS.EO:LiClO<sub>4</sub>溶液的电导弛豫时间与绝对温度倒数的关系

Fig.6 Conductivity relaxation time vs. temperature for different concentrations of DMS.EO:LiClO<sub>4</sub>

$$\sigma = q\mu N$$

关系, 电导极大值的出现是 $\mu$ 和 $N$ 相互制约的结果。而 $\mu$ 和粘度 $\eta$ 又成反比关系, 即 $\mu \propto 1/\eta$ 。

比较DMS:EO:LiClO<sub>4</sub>与PEO:PPG:LiI两种溶液的最大电导值和它们相应的 $T_g$ , 可以把前者的电导大于后者归结为前者的 $T_g$ (192K)小于后者(204K)。把0.39mol L<sup>-1</sup>的DMS:EO:LiClO<sub>4</sub>制成膜, 膜电导率比母液降低近两个数量级, 它的 $T_g$ (236K)比母液增加44K。这

里也再次证明低 $T_g$ 对应着高电导。这意味着聚合物电解质中链节的运动促进离子传导。

图2显示了不同浓度的样品的电导与温度倒数的关系。这些曲线都遵从VTF (Vogel-Tammann-Fulcher)方程<sup>[11]</sup>,即

$$\sigma = AT^{-1/2} \exp[-E_a/k(T-T_0)]$$

式中 $A$ 是指数前因子, $T$ 是绝对温度, $E_a$ 是激活能, $k$ 是玻尔兹曼常数, $T_0$ 是理想玻璃转变温度。对于多数有机液体而言, $T_0$ 通常比 $T_g$ 低约50℃<sup>[7]</sup>。

大于室温,浓度大于0.394 mol L<sup>-1</sup>的三个样品的电导值随着温度的增加而逼近一致。这表明在一定的浓度范围内,粘度变小(迁移率增加)对电导起主导作用。低浓度的溶液(0.203 mol L<sup>-1</sup>)与由0.394 mol L<sup>-1</sup>的母液制成的膜的电导值在较高温度时也趋于接近。这一现象似乎表明,溶液成膜之后对离子电导有贡献的离子浓度已降到0.203 mol L<sup>-1</sup>以下。固态膜的低电导率应是载流子数的减小和迁移率降低的结果。

图3是不同溶液的电导率与温度的关系。除了本文讨论的溶液之外,(PPG)<sub>40</sub>LiI及(PEO:PPG)<sub>40</sub>LiI<sup>[10]</sup>和(PPG)<sub>40</sub>LiClO<sub>4</sub>与DMS:EO:LiBF<sub>4</sub>(10Wt%的LiBF<sub>4</sub>的DMS:EO溶液)<sup>[12]</sup>都是作者研究过的。如前所述,在较高温度(如100℃)考察不同的溶液可以忽略浓度的若干差异,主要考虑不同溶液的结构对离子迁移和去耦的影响。DMS:EO:LiClO<sub>4</sub>的电导率在这些溶液中居首,这意味着二甲基硅氧烷使得共聚物的结构趋于开放(自由体积增加, $T_g$ 降低),而LiClO<sub>4</sub>在这一结构中是易于离解的。

把离子导体看成传导介质,电导模 $M^*$ 和介电模 $\epsilon^*$ 有如下关系<sup>[13]</sup>:

$$M^* = M' + iM'' = (\epsilon^*)^{-1}$$

高频或低温下,离子导体就象绝缘体,慢离子无法对快变电场作出反应。 $M_\infty = 1/\epsilon_\infty (M' \rightarrow M_\infty \text{ 当 } f \rightarrow \infty)$ <sup>[13]</sup>, $\epsilon_\infty$ 是高频介电常数。由图4曲线的外推可以求得 $M_\infty$ ,从而获得不同温度的 $\epsilon_\infty$ 。

图5给出了由电导引起的损耗谱,最大损耗频率随温度增加而增加。就浓度而言,0.845 mol L<sup>-1</sup>对应较大的最大损耗频率。低浓度象有两个损耗峰,第二个峰在测试频率范围内未充分显露。根据文献[15],弛豫时间 $\tau$ 与直流电导的关系为

$$\tau = \epsilon_0 / M_\infty \sigma_{dc} \quad \epsilon_0 \text{ 是真空介电常数}$$

图6给出了 $\tau$ 与温度的关系。

## 结 论

DMS:EO:LiClO<sub>4</sub>的电导和弛豫是可以与高离子传导的其他聚合物溶液相比较的。硅氧烷的存在使得材料具有某些硅橡胶的特性,即主链柔性高,有好的弹性,这就为成膜提供了方便。进一步发展以该体系为基础的研究将是有意义的,例如改变共聚形式,引入极性侧基等都可能使离子电导有所提高。

直接加热得到的DMS:EO:LiClO<sub>4</sub>膜有良好的弹性,作者将对其结果及深入的电性能作进一步的研究和报导。

致谢:本工作是在美国Purdue大学完成的。感谢化学系C.A. Angell教授的指导和帮助。

## 参 考 文 献

- [1] Fenton, D.E., Parker, T.M., Wright, P.V., *Polymer.*, 1973, 7, 319.
- [2] Killis, A. et al, *Makromol.Chem.*, 1982, 183, 2835.
- [3] MacCallum, J.R., Smith, M.J., Vincent, C.A., *Solid State Ionics.*, 1984, 11, 307.

- [4] Kaplan, M.L. *et al*, *Solid State Ionics.*, 1987, 25, 37.
- [5] Nagaoka, K., Naruse, H., Shinonara, I., *Polymer Science: Lett.Ed.*, 1984, 22, 659.
- [6] Buridah, A., Dalard, F., Deroo, D., *Solid State Ionics.*, 1985, 15, 223.
- [7] Admic, K.J., Greenbourn, S.G., *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1986, 60, 1342.
- [8] Hall, P.G. *et al*, *Polymer Cummun.*, 1986, 27, 98.
- [9] Xue, R., Angell, C.A., *J.Phys.Chem.*, to be published.
- [10] Xue, R., Angell, C.A., *Solid State Ionics.*, 1987, 25, 223.
- [11] Fulcher, G.S., *J.Am.Ceram.Soc.*, 1925, 8, 339.
- [12] Xue, R., Angell, C.A., Industrial Associates Program of Purdue University, October 16, 1986.
- [13] Amberus, J.H., Moynihan, C.T., Macedo, P.B., *J.Phys.Chem.*, 1972, 76, 3287.

## CONDUCTIVITY AND RELAXATION WITH SOLUTION OF LITHIUM PERCHLORATE IN DIMETHYL SILOXANE-ETHYLENE OXIDE COPOLYMER

Xue Rongjian

(*Institute of Physics, Academia Sinica Beijing, China*)

### ABSTRACT

The conductivity and relaxation of the solutions of  $\text{LiClO}_4$  in dimethyl siloxane-ethylene oxide copolymer (named DMS:EO: $\text{LiClO}_4$  for short) have been investigated systematically. The value of optimum of the conductivity is higher than  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  at room temperature at  $0.394 \text{ mol L}^{-1}$ .

From comparison it was pointed that containing siloxane and the salts easy to be dissociated in copolymer with PEO is helpful for promoting motion of ions.

The preparation and conductivity of the films obtained from the solution only by heat were also mentioned.